

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002212779
 PUBLICATION DATE : 31-07-02

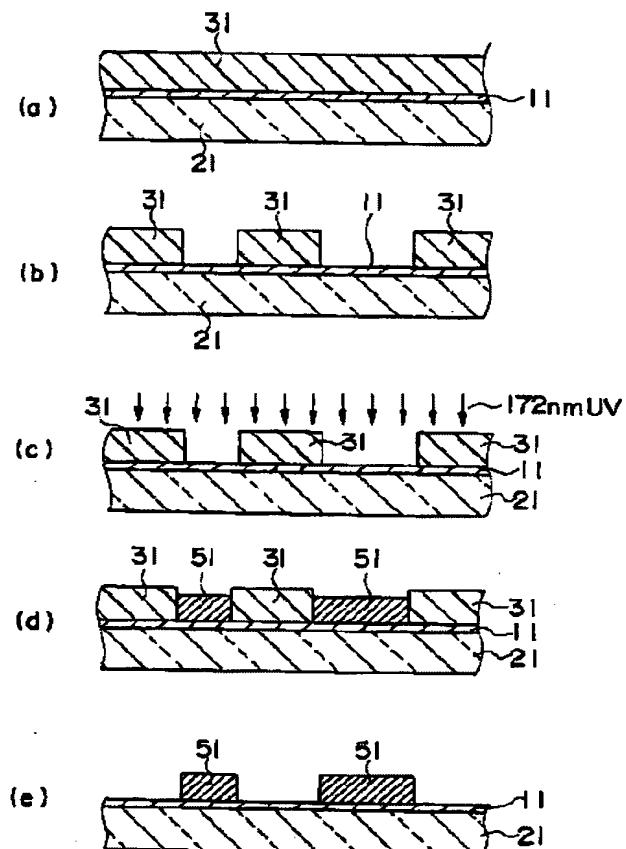
APPLICATION DATE : 10-01-01
 APPLICATION NUMBER : 2001002157

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : NISHIDA TETSUYA;

INT.CL. : C25D 5/34 B08B 3/08 C23G 5/00
 C25D 5/48 C25D 7/12 G03F 7/40
 G11B 5/31 H01L 21/28 H01L 21/288
 H01L 21/027

TITLE : SURFACE TREATMENT PROCESS
 AND METHOD FOR MANUFACTURING
 THIN FILM MAGNETIC HEAD USING
 THIS PROCESS, AND THIN FILM
 MAGNETIC HEAD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treatment process which reduces damage to a photoresist and a substrate, in improving wettability of the surface for the purpose of eliminating defects in plating or wet etching.

SOLUTION: In a pre-processing for plating or wet etching of the surface on which patterning of photoresist 31 is applied, the surface is irradiated with ultraviolet rays with wavelengths shorter than the photosensitive wavelength of the photoresist in use, ultraviolet rays having an emission spectrum with a peak at a wavelength of 172 nm or shorter, or a monochromatic ultraviolet ray with a wavelength of 172 nm or shorter, in an atmosphere containing at least one out of air, oxygen and ozone.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-212779
(P2002-212779A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl.⁷
C 25 D 5/34
B 08 B 3/08
C 23 G 5/00
C 25 D 5/48
7/12

識別記号

F I
C 25 D 5/34
B 08 B 3/08
C 23 G 5/00
C 25 D 5/48
7/12

テ-71-1*(参考)
2 H 0 9 6
Z 3 B 2 0 1
4 K 0 2 4
4 K 0 5 3
4 M 1 0 4

審査請求 未請求 請求項の数29 O.L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-2157(P2001-2157)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(22) 出願日 平成13年1月10日 (2001.1.10)

(72) 発明者 野口 利光

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 菊池 康

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(74) 代理人 100095913

弁理士 沼形 義彰 (外1名)

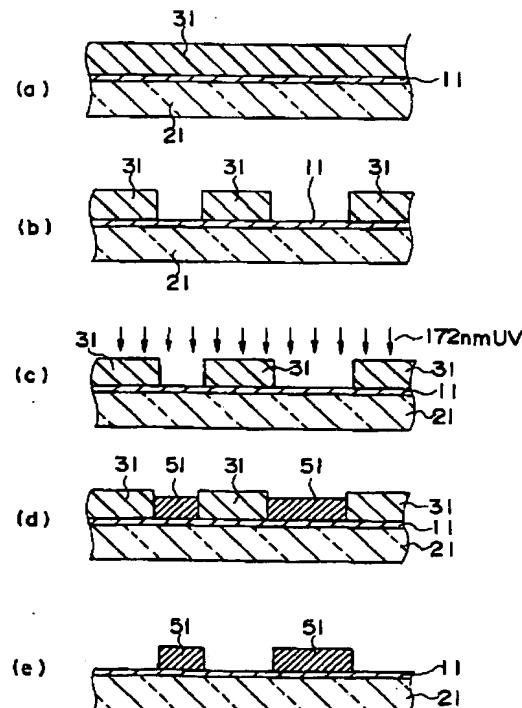
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理方法およびそれを用いた薄膜磁気ヘッドの製造方法と薄膜磁気ヘッド

(57) 【要約】

【課題】 めっき処理やウェットエッティング処理の不良をなくすために表面の濡れ性を向上させる際に、フォトレジストおよび下地へのダメージを減らした表面処理方法を提供する。

【解決手段】 表面にフォトレジスト31をパターニングした表面のめっき処理あるいはウェットエッティング処理の前処理工程において、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長の紫外光、波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光あるいは波長172nm以下の単色紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面にフォトレジストをバーニングした表面のめっき処理あるいはウェットエッティング処理の前処理工程において、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長側に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射することを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】 請求項1に記載の表面処理方法において、上記紫外光が波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光であることを特徴とする表面処理方法。

【請求項3】 請求項1に記載の表面処理方法において、上記紫外光が波長172nm以下の単色紫外光であることを特徴とする表面処理方法。

【請求項4】 下地基板あるいは下地膜上に、フォトレジストをバーニングした後、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長側に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射し、続いて脱脂処理、酸洗浄またはアルカリ洗浄、めっき処理またはウェットエッティング処理のうち少なくとも1つの工程を含むことを特徴とする薄膜磁気ヘッドの製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載の薄膜磁気ヘッドの製造方法において、上記紫外光が波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光であることを特徴とする薄膜磁気ヘッドの製造方法。

【請求項6】 請求項4に記載の薄膜磁気ヘッドの製造方法において、上記紫外光が波長172nm以下の単色紫外光であることを特徴とする薄膜磁気ヘッドの製造方法。

【請求項7】 表面にフォトレジストをバーニングした表面のめっき処理あるいはウェットエッティング処理の前処理工程として、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長側に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射する表面処理方法を用いて製造した薄膜磁気ヘッド。

【請求項8】 請求項7に記載の薄膜磁気ヘッドにおいて、表面処理方法で使用する上記紫外光が波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光である薄膜磁気ヘッド。

【請求項9】 請求項7に記載の薄膜磁気ヘッドにおいて、表面処理方法で使用する上記紫外光が波長172nm以下の単色紫外光である薄膜磁気ヘッド。

【請求項10】 下地基板あるいは下地膜上に、フォトレジストをバーニングした後、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長側に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射し、続い

て脱脂処理、酸洗浄またはアルカリ洗浄、めっき処理またはウェットエッティング処理のうち少なくとも1つの工程を含む製造方法を用いて製造した薄膜磁気ヘッド。

【請求項11】 請求項10に記載の薄膜磁気ヘッドにおいて、上記紫外光が波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光である薄膜磁気ヘッドの製造方法を用いて製造した薄膜磁気ヘッド。

【請求項12】 請求項10に記載の薄膜磁気ヘッドにおいて、上記紫外光が波長172nm以下の単色紫外光である薄膜磁気ヘッドの製造方法を用いて製造した薄膜磁気ヘッド。

【請求項13】 下地基板あるいは下地膜上に、フォトレジストをバーニングした後、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長側に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射し、続いて脱脂処理、酸洗浄またはアルカリ洗浄、めっき処理またはウェットエッティング処理のうち少なくとも1つの工程を含むことを特徴とする電子回路基板、半導体素子、半導体装置、表示素子および電子装置のいずれかの製造方法。

【請求項14】 請求項13に記載の電子回路基板、半導体素子、半導体装置、表示素子および電子装置のいずれかの製造方法において、上記紫外光が波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光であることを特徴とする電子回路基板、半導体素子、半導体装置、表示素子および電子装置のいずれかの製造方法。

【請求項15】 請求項13に記載の電子回路基板、半導体素子、半導体装置、表示素子および電子装置のいずれかの製造方法において、上記紫外光が波長172nm以下の単色紫外光であることを特徴とする電子回路基板、半導体素子、半導体装置、表示素子および電子装置のいずれかの製造方法。

【請求項16】 表面にフォトレジストをバーニングした表面のめっき処理あるいはウェットエッティング処理の前処理工程であって、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長側に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射する表面処理方法を用いて製造した電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置。

【請求項17】 請求項16に記載の電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置において、表面処理方法で使用する上記紫外光が波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光であることを特徴とする電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置。

【請求項18】 請求項16に記載の電子回路基板また

は半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置において、表面処理方法で使用する上記紫外光が波長172nm以下の単色紫外光であることを特徴とする電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置。

【請求項19】 下地基板あるいは下地膜上に、フォトレジストをパターニングした後、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長側に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射し、続いて脱脂処理、酸洗浄またはアルカリ洗浄、めっき処理またはウェットエッチング処理のうち少なくとも1つの工程を含むことを特徴とする製造方法を用いて製造した電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置。

【請求項20】 請求項19に記載の電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置において、製造方法で使用する上記紫外光が波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光であることを特徴とする電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置。

【請求項21】 請求項19に記載の電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置において、製造方法で使用する上記紫外光が波長172nm以下の単色紫外光であることを特徴とする電子回路基板または半導体素子または半導体装置または表示素子または電子装置。

【請求項22】 フォトレジストの剥離処理、または、有機化合物含有液を用いるめっき処理、ウェットエッチング処理、化学機械研磨処理、もしくは、腐食抑制物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理の後工程において、紫外光、特に波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外線または波長172nm以下の単色紫外線を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射することを特徴とする表面処理方法。

【請求項23】 フォトレジストの剥離処理、または、有機化合物含有液を用いるめっき処理、ウェットエッチング処理、化学機械研磨処理、もしくは、腐食抑制物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理の後工程において、紫外光、特に波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外線または波長172nm以下の単色紫外線を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射することを特徴とする薄膜磁気ヘッドの製造方法。

【請求項24】 フォトレジストの剥離処理、または、有機化合物含有液を用いるめっき処理、ウェットエッチング処理、化学機械研磨処理、もしくは、腐食抑制物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理の後、

紫外光、特に波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外線または波長172nm以下の単色紫外線を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射して製造した薄膜磁気ヘッド。

【請求項25】 フォトレジストの剥離処理、または、有機化合物含有液を用いるめっき処理、ウェットエッチング処理、化学機械研磨処理、もしくは、腐食抑制物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理の後工程において、紫外光、特に波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外線または波長172nm以下の単色紫外線を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射することを特徴とする電子回路基板、半導体素子、半導体装置、表示素子および電子装置の製造方法。

【請求項26】 フォトレジストの剥離処理、または、有機化合物含有液を用いるめっき処理、ウェットエッチング処理、化学機械研磨処理、もしくは、腐食抑制物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理の後工程において、紫外光、特に波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外線または波長172nm以下の単色紫外線を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射して製造した電子回路基板、半導体素子、半導体装置、表示素子および電子装置。

【請求項27】 表面が酸化される材の表面に液体を接触させる処理の前処理工程において、波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光を、空気、酸素、オゾンのうち少なくとも1つを含む雰囲気で表面に照射することを特徴とする表面処理方法。

【請求項28】 請求項27に記載の表面処理方法において、上記紫外光が波長172nm以下の単色紫外光であることを特徴とする表面処理方法。

【請求項29】 請求項27または請求項28に記載の表面処理方法において、表面が酸化される材の表面に液体を接触させる処理が、めっき処理またはエッチング処理または脱脂処理または酸洗浄もしくはアルカリ洗浄のいずれかであることを特徴とする表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトレジストを用いためっき処理、エッチング処理によって製造される薄膜磁気ヘッド、電子回路基板、半導体素子、表示素子の表面処理方法およびその表面処理方法を用いて製造した薄膜磁気ヘッド、電子回路基板、半導体素子、表示素子に関する。

【0002】また、本発明は、フォトレジストの剥離、有機化合物を含有する液を用いるめっき、ウェットエッチング、CMP、腐食を防止または抑制する物質（以下、防食剤と呼ぶ）を含有する溶液を用いた防食処理ま

たは洗浄の工程を経て製造される薄膜磁気ヘッド、電子回路基板、半導体素子、表示素子の表面処理方法およびその表面処理方法を用いて製造した薄膜磁気ヘッド、電子回路基板、半導体素子、表示素子に関する。

【0003】

【従来の技術】薄膜磁気ヘッド、電子回路基板、半導体素子、半導体装置、表示素子などの電子装置の製造にあたって、下地または基板の表面にフォトレジストを用いてパターニングし、その部分をめっき処理またはウェットエッチング処理する場合、フォトレジストの表面改質および下地表面の有機物除去によって被処理表面の濡れ性を向上させるために、O₂ プラズマアッキング処理あるいは低圧水銀ランプによるUV・オゾン(O₃)アッキング処理が行われている。この処理後、引き続いて脱脂処理、酸洗浄またはアルカリ洗浄処理、めっき処理またはウェットエッチング処理を行うと、それぞれの処理で用いる各溶液がパターン内の隅々まで行き渡るようになり、液をはじいたり気泡を抱き込んで表面が液と接触しないことに起因するめっき未析出やエッチング不良になるといった、不都合な事態を防止できる。

【0004】すなわち、フォトレジストの現像あるいは剥離処理、有機化合物を含有する液を用いるめっき処理、ウェットエッチング処理、化学機械研磨処理、腐食を防止または抑制する物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理を行った後は、純水洗浄した程度では、ヘッド、基板あるいは素子の表面すなわち被処理表面に、フォトレジスト残渣、めっき液、ウェットエッチング液、化学機械研磨液に含まれる添加剤、防食剤が吸着残留しているおそれがある。それらが付着したままめっき処理やエッチング処理を施すと、その上に形成した層との密着が不良となったり、付着物質が脱離したり溶出することによって後工程での汚染源となるという問題がある。また、薄膜磁気ヘッドの製造工程では、これらの付着物質がヘッドと記録媒体との境界面で異物となったり、潤滑性を悪くするという問題がある。

【0005】そこで、表面に残留した有機物を除去するために、O₂ プラズマアッキング処理あるいは低圧水銀ランプによるUV・オゾンアッキング処理が用いられている。

【0006】上記のようなO₂ プラズマアッキングあるいは低圧水銀ランプによるUV・オゾンアッキングを用いた表面処理の例は、特開平5-182259号公報、特開平7-7003号公報、特開平7-185489号公報、特開平9-152612号公報、特開平10-275698号公報、特開平11-120514号公報、特開2000-150899号公報に述べられている。

【0007】しかしながら、上記の従来技術を用いた場合、以下のような問題点がある。まず、めっき処理およびウェットエッチング処理の前処理工程において、フォトレジストパターンを形成後、O₂ プラズマアッキング

処理を施すことによって、被処理表面の濡れ性は向上するが、フォトレジスト膜が削られたり、露出しているめっき下地用金属膜またはエッチングする金属膜の表面、すなわち被処理表面が酸化されるという副作用がある。

【0008】また、低圧水銀ランプ(極大波長185nm, 254nm)によるUV・オゾンアッキングの場合は、濡れ性は向上するが、フォトレジストを感光あるいはキュアさせる波長の紫外線が含まれることから、フォトレジストが感光して、ポジ型の場合はめっき液およびエッチング液に溶解しやすくなったり、ネガ型の場合は逆に硬化して割れを生じたり、剥離除去しにくくなったりするという問題が生じる。ポジ型でも、ベースポリマー(ベースレジン)の紫外線硬化が起きて、ひび割れを生じたり、剥離しにくくなることもある。

【0009】次に、フォトレジストの剥離処理、有機化合物を含有する液を用いるめっき処理またはウェットエッチング処理もしくは化学機械研磨処理、腐食を防止または抑制する物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理の後工程の場合には、O₂ プラズマアッキングによれば、残留した有機物を除去できるが、プラズマによるダメージで膜表面が削られたり、変質してしまうという問題がある。特に金属膜の場合は、厚い酸化膜ができてしまうという問題がある。

【0010】低圧水銀ランプ(極大波長185nm, 254nm)によるUV・オゾンアッキングの場合も、残留した有機物を除去できるが、十分に除去するためには照射時間を長くする必要があり、その間に金属表面が酸化してしまうという問題がある。また、185nm, 254nmの紫外光は172nmに比べて比較的深く有機物層内へ入り込むため、残しておきたい有機絶縁層などがダメージを受けるという問題もある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたもので、その目的とするところは、めっきあるいはウェットエッチングの不良をなくすために表面の濡れ性を向上させる際に、フォトレジストおよび下地へのダメージを減らした表面処理方法を提供することにある。

【0012】また、フォトレジストの剥離処理、有機化合物を含有する液を用いるめっき処理またはウェットエッチング処理もしくは化学機械研磨処理、腐食を防止または抑制する有機物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理の後工程において、下地金属や有機絶縁層へのダメージを少なくして、フォトレジスト残渣や、めっき処理またはウェットエッチング処理もしくは化学機械研磨処理の液に含まれる有機化合物、腐食を防止または抑制する有機物質を除去する表面処理方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため

に、本発明は、使用しているフォトレジストの感光波長よりも短波長の紫外光、波長172nm以下に最大ピークを持つ発光スペクトルを有する紫外光あるいは波長172nm以下の単色紫外光を照射することによって、フォトレジストおよび下地へのダメージを減らし、かつ濡れ性を向上させる。

【0014】本発明によれば、照射する紫外光の最大ピーク波長がフォトレジストの感光波長からはずれているため、フォトレジストを感光させてしまうことが少ない。

【0015】特に172nm以下の光は、185nm、254nmの光よりもエネルギーが高いため、表面に吸着残留したフォトレジスト残渣、めっき処理またはウェットエッチング処理もしくは化学機械研磨処理の液に含まれる有機化合物、腐食を防止または抑制する有機物質の化学結合を直接切断し、オゾン、原子状酸素による酸化作用で分解除去する力が強い。より短い処理時間で表面の有機物を除去し、濡れ性を向上させることができる。

【0016】さらに、本発明で用いる波長172nm以下の紫外線は、空气中酸素や有機物層に吸収されやすく、フォトレジスト層や有機絶縁層の中へ深く入り込むことはないため、フォトレジストや有機絶縁層のダメージをより少なくすることができる。その上で、生成するオゾンおよび原子状酸素により最表面の薄い有機物汚れを分解することができる。

【0017】生成するオゾンおよび原子状酸素は、有機物を分解し、濡れ性を向上させるが、O₂プラズマアッキングとは異なり、酸素が下地に深く入り込むことはないので、下地金属表面の酸化を最小限に抑えることができる。したがって、より短い処理時間で最表面の薄い有機物汚れを分解する効果が得られるため、オゾンおよび原子状酸素に曝される時間も短く、このことも下地金属表面の酸化を最小限に抑制される理由の一つと考えられる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0019】【実施例1】図1は、本発明の第1の実施例にかかる銅(Cu)めっきシード層の上に銅めっきパターンを形成する場合の表面処理方法の工程を説明する図である。この処理方法によって、薄膜磁気ヘッド、ICチップの配線や電極パッド、コイルなどの形成や磁性メモリの形成を行うことができる。まず、シリコンウェハまたはガラス基材21の表面に形成した電気銅(Cu)めっきのシード層11の上に、パターンめっき用のフォトレジスト剤を塗布しフォトレジスト層31を形成する(図1(a))。次いで、マスクを用いて所定のパターンに露光、現像する(図1(b))。この場合のフォトレジスト31はi線(365nm)で感光するネガフォ

トレジストである。現像後、めっきの直前に、中心波長172nmのキセノン(Xe)エキシマ紫外線(UV)ランプ(UEM20-172、ウシオ電機製)を用いて紫外線を被処理表面に照射する(図1(c))。この処理は、室温、常圧の空気存在下、ランプと基板表面との距離は0.5mmから5mm、放射照度は5~100mW/cm²、照射処理時間は10秒~3分の条件である。その後、希硫酸による酸洗浄を省略し、硫酸銅めっき液に浸漬して電気めっきを行って銅めっき層51を形成した(図1(d))。めっき後、水洗、乾燥し、フォトレジスト31を剥離して、基材21上にめっきパターン51を形成した(図1(e))。

【0020】この実施例によれば、中心波長が172nmの紫外線照射によってフォトレジスト現像処理時にCuシード層11の表面に残った現像剤や溶剤などの有機物等を分解除去することができるとともに、紫外線照射時に生じる酸化膜が非常に薄く均一な物とができる。したがって、酸化膜除去のための酸洗浄を省略しても、めっき液浸漬時に酸化膜が除去され、めっき膜の密着性は良好であった。さらに、紫外線照射処理によって生じる酸化膜が薄いので、下地のサイドエッチングがほとんど起こらず、フォトレジスト31下へのめっき液の染み込みもなかった。加えて、紫外線照射処理により、めっき処理表面の濡れ性が良いため、めっきの析出性が良好で、未析出や気泡の抱き込みはなく、めっき処理後のフォトレジスト層の剥離性も良好で、剥離残りはなかった。

【0021】【実施例2】本発明の実施例2を説明する。この実施例は、実施例1のCuシード層11に代えてCoNiFe3元系磁性めっきの下地膜の上にめっき層を形成する例である。まず、下地または基板の表面に形成したCoNiFe3元系磁性めっきの下地膜の上に、パターンめっき用のフォトレジストを塗布し、露光、現像する。この場合のフォトレジストはKrFエキシマ光(248nm)で感光するポジフォトレジストである。現像処理の後、中心波長172nmのXeエキシマUVランプを用いて紫外線を被処理表面に照射する。この処理は、室温、常圧の空気存在下、ランプと基板表面との距離は0.5mmから5mm、放射照度は5~100mW/cm²、照射処理時間は10秒~3分の条件である。紫外線による表面処理の後、希硫酸で酸洗浄を行い、めっき液に浸漬してめっきを行った。なお、めっきは電気めっきでも、無電解めっきでもどちらでも良い。めっき後、水洗、乾燥し、フォトレジストを剥離した。

【0022】この実施例によれば、紫外線照射時に生じる酸化膜が非常に薄く均一なことから、酸化膜除去のための酸洗浄の希硫酸は1volum-%以下の希薄なものでよく、また、処理時間も1分以内と短くて済んだ。酸化膜が薄かったためと、酸洗浄で用いた希硫酸の酸化膜溶解

力が弱いため、下地のサイドエッチングがほとんど起こらず、フォトレジスト下への酸洗浄液の染み込みもなかった。また、前処理後の表面の濡れ性が良いため、めっきの析出性が良好で、未析出や気泡の抱き込みはなかった。さらに、フォトレジスト層が照射した紫外線に感光してめっき液中で溶解あるいは剥離することはなかった。加えて、前処理により酸化膜が除去されているので、めっきの密着性も良好であった。めっき後のフォトレジストの剥離性も良好で、剥離残りはなかった。

【0023】[実施例3] 図2を用いて、本発明の実施例3の表面処理方法について説明する。この実施例は、基板21上に形成したCoNiFe3元系磁性めっき膜あるいはめっき下地用スパッタ膜に、パターンエッチング処理を行う前の処理方法である。基板21上に形成したCoNiFe3元系磁性めっき膜あるいはめっき下地用スパッタ膜12の上に、パターンエッチング用のフォトレジスト32を塗布し(図2(a))。当該フォトレジスト32を、露光、現像する(図2(b))。この場合のフォトレジストはi線(365nm)で感光するポジフォトレジストである。現像後、エッチングの直前に、中心波長172nmのXeエキシマUVランプを用いて紫外線を表面に照射する(図2(c))。室温、常圧の空気存在下、ランプと基板表面との距離は0.5mmから5mm、放射照度は5~100mW/cm²、照射処理時間は10秒~3分の条件である。その後、FeC13系エッチング液に浸漬してエッチングを行った(図2(d))。エッチング後、水洗、乾燥し、フォトレジストを剥離して所定のパターンを得た(図2(e))。

【0024】この方法によれば、紫外線照射時に生じる酸化膜が非常に薄く均一なので、酸化膜がエッチングバリヤとなるために生じるエッチング遅れはほとんどなかった。また、逆に酸化膜が優先的にエッチングされて下地のサイドエッチングが進むということもなく、フォトレジスト下への液の染み込みもなかった。濡れ性が良いため、エッチングが均一に進み、エッチングムラや気泡の抱き込みはなかった。フォトレジストが感光してエッチング液中で剥離や溶解するということもなかった。エッチング後のフォトレジストの剥離性も良好で、剥離残りはなかった。

【0025】[実施例4] 図3を用いて、この発明の実施例4にかかる前処理方法を説明する。基板21上にCoNiFe3元系磁性めっき層13を形成後(図3(a))、該めっき層13の腐食防止のため、ベンゾトリアゾール(BTA)水溶液に基板を浸漬し、水洗、乾燥させて、めっき層13の表面に腐食防止膜43を形成し、保管あるいは次工程へ移動させた(図3(b))。次工程の着工直前に、中心波長172nmのXeエキシマUVランプを用いて紫外線を被処理表面に照射した(図3(c))。中心波長172nmのXeエキシマU

V光とオゾンの作用で、被処理表面に吸着していたBTAからなる腐食防止膜43が分解除去された(図3(d))。BTAの分解物を完全に除去するために、UV照射後に純水洗浄、アルコールやアセトン等を用いた有機溶媒洗浄、それらに超音波を組み合わせた洗浄を行っても良い。それから、このめっき膜の上にAl₂O₃絶縁膜53を形成した(図3(e))。

【0026】めっき膜13表面の酸化はほとんどなかった。めっき膜13とAl₂O₃絶縁膜53との密着性は良好であった。Al₂O₃成膜装置内へのBTAの持ち込み汚染もなかった。基板表面には、ポリイミド系有機絶縁膜も露出していたが、それら有機絶縁膜へのダメージもほとんどなかった。上記の紫外線を照射した後の表面をX線光電子分光法で分析した結果、BTAは検出されなかった。

【0027】一方、めっき下地用スパッタ膜除去のためのエッチング工程の場合も、前工程での腐食防止のためにベンゾトリアゾール(BTA)水溶液に基板を浸漬し、水洗、乾燥させて保管あるいは次工程へ移動させた。次工程の着工直前に、中心波長172nmのXeエキシマUVランプを用いて紫外線を表面に照射してからエッチングした。

【0028】BTAが基板表面に残留してそれがエッチング液中へ持ち込まれることあるいはBTAが基板表面に吸着残留していることによるエッチング抑制はなく、エッチングレートは正常であった。

【0029】[実施例5] この発明の実施例4にかかる前処理方法を説明する。光沢作用を持つ有機化合物を含む硫酸銅めっき液に基板を浸漬して電気Cuめっきを行った。この有機化合物は添加剤と呼ばれることが多い。めっき後、基板を引き上げ、水洗し、乾燥させた。続いて、中心波長172nmのXeエキシマUVランプを用いて紫外線を表面に照射した。中心波長172nmのXeエキシマUV光とオゾンの作用で、表面に吸着していたベンゾトリアゾール(BTA)が分解除去された。次に脱脂、酸洗浄からなるめっき前処理を行ってNi/Auめっきを行った。

【0030】めっき析出性、めっき密着性は良好であった。Cuめっき添加剤のNiめっき液への持ち込み汚染もなかった。上記の紫外線を照射した後の表面をX線光電子分光法で分析した結果、めっき液に含まれる有機化合物は検出されなかった。

【0031】Cuめっき膜の表面上に、ポリイミド系有機絶縁膜あるいはAl₂O₃絶縁膜を成膜した場合にも、密着性は良好であった。

【0032】[比較例1] CoNiFe3元系磁性めっきの下地スパッタ膜の上に、パターンめっき用のフォトレジストを塗布し、露光、現像した。この場合のフォトレジストはi線(365nm)で感光するネガフォトレジストである。被処理表面の濡れ性を上げるため、O₂

プラズマアッシングを行った。その後、希硫酸で酸洗浄を行い、めっき液に浸漬してめっきを行った。めっき後、水洗、乾燥し、フォトレジストを剥離した。

【0033】濡れ性は向上したが、O₂アッシングによって下地膜が酸化し、酸洗浄時にフォトレジスト下までサイドエッチングされてめっき液の染み込みが起き、フォトレジスト下にもめっき膜が薄く析出してしまった。フォトレジストの剥離は良好で、剥離残りはなかった。

【0034】【比較例2】比較例1で用いたO₂プラズマアッシングの代わりに、低圧水銀(Hg)灯によるUV光照射を行った。CoNiFe3元系磁性めっきの下地膜の上に、パターンめっき用のフォトレジストを塗布し、露光、現像した。この場合のフォトレジストはi線(365 nm)で感光するネガフォトレジストである。濡れ性を上げるために、低圧Hg灯によるUV光照射を室温、空気存在下で行った。その後、希硫酸で酸洗浄し、めっき液に浸漬してめっきを行った。めっき後、水洗、乾燥し、フォトレジストを剥離した。

【0035】濡れ性は向上したが、中心波長172 nmのXeエキシマUVランプを照射した場合と同等の接触角とするために、エキシマUVランプの場合に比べて2~5倍の処理時間がかかった。処理時間が長くなつた分、紫外線照射時に生じるオゾン、原子状酸素に長い時間曝されたため、酸化膜がやや厚くなり、フォトレジスト下へのめっき液の染み込みが発生した。また、フォトレジストが感光して硬化し、フォトレジスト剥離工程で剥離残りが起きた。

【0036】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、めっきあるいはウェットエッチングの不良をなくす

ために表面の濡れ性を向上させる際に、フォトレジストおよび下地表面へのダメージを減らした表面処理ができる。

【0037】また、フォトレジストの剥離処理、有機化合物を含有する液を用いるめっき処理、ウェットエッチング処理、化学機械研磨処理、腐食を防止または抑制する有機物質を含有する溶液を用いた防食処理または洗浄処理の後工程において、下地金属や有機絶縁層へのダメージを少なくて、フォトレジスト残渣、または、めっき処理、ウェットエッチング処理、化学機械研磨処理の液に含まれる有機化合物、もしくは腐食を防止または抑制する有機物質を除去する表面処理が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1における表面処理およびめっき処理の工程図。

【図2】発明の実施例3における表面処理およびウェットエッチング処理の工程図。

【図3】本発明の実施例4における防食処理、表面処理および上層絶縁膜形成処理の工程図。

【符号の説明】

11 電気Cuめっきのシード層

12 CoNiFe3元系磁性めっき膜あるいはめっき下地用スパッタ膜

13 CoNiFe3元系磁性めっき膜

21 下地または基板

31 フォトレジスト(ネガ型)

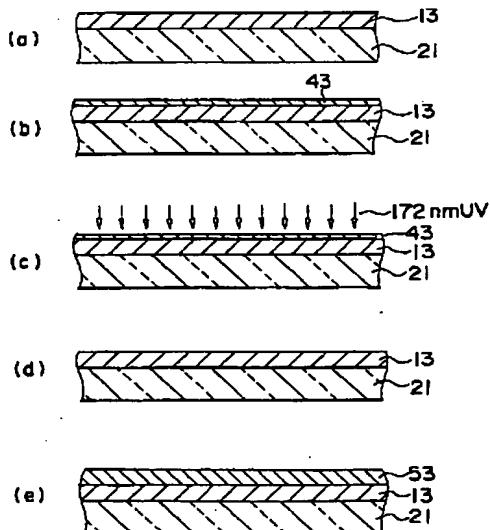
32 フォトレジスト(ポジ型)

43 ベンゾトリアゾール(BTA)

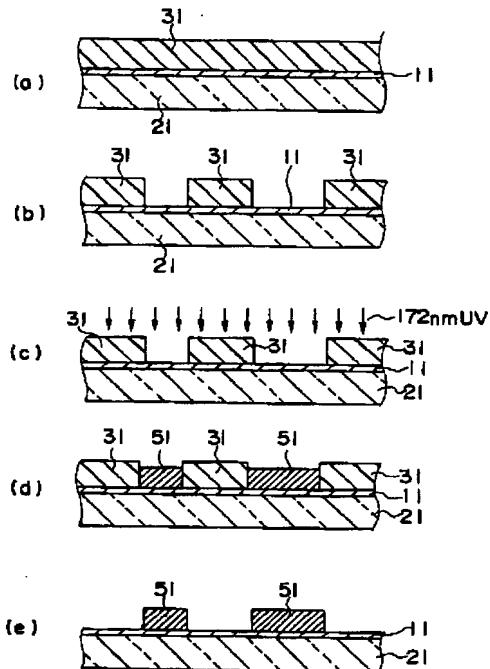
51 電気Cuめっき膜

53 Al₂O₃絶縁膜

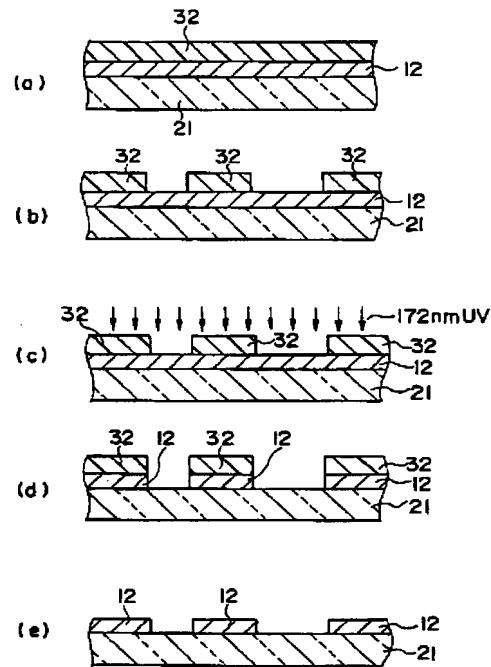
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
G 03 F 7/40

識別記号

521

G 11 B 5/31

F I
G 03 F 7/40

テ-マ-ド(参考)

5 D 033

H 01 L 21/28

521 5 F 033

21/288

G 11 B 5/31

M 5 F 043

21/027

H 01 L 21/28

A 5 F 046

21/304 645

21/306

21/288

E

21/3205

21/304

645 D

21/30

570

21/306

Z

21/88

D

B

(72) 発明者 斎木 敦行

神奈川県小田原市国府津2880番地 株式会
社日立製作所ストレージシステム事業部内

(72) 発明者 西田 哲也

神奈川県小田原市国府津2880番地 株式会
社日立製作所ストレージシステム事業部内

F ターム(参考) 2H096 AA27 AA30 HA03 HA17 HA27
3B201 AA03 AA46 BBS3 BB92 BB95
BB96 CC11
4K024 AA03 AA09 AB02 AB08 AB15
BA11 BB12 BB14 CA02 DA03
DA04 DA10 DB10 FA05 GA01
GA16
4K053 PA17 QA04 QA06 RA02 SA20
TA09 TA16
4M104 AA01 AA10 BB04 BB05 BB09
BB36 CC00 CC01 DD22 DD37
DD52 DD53 DD64 DD75 DD81
EE05 EE16 EE18 FF13 HH08
HH20
5D033 CA04 DA01 DA04 DA09 DA31
5F033 GG04 HH07 HH11 HH15 PP15
PP27 PP28 PP33 QQ07 QQ19
QQ48 QQ51 QQ53 RR02 RR03
RR21 RR22 XX00 XX13 XX18
5F043 AA26 BB18 CC09 DD01
5F046 LA18

THIS PAGE BLANK (SS-1)